

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95615

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/08	L R N		C 0 8 L 83/08	L R N
C 0 8 K 3/10			C 0 8 K 3/10	
C 0 8 L 77/06	L Q T		C 0 8 L 77/06	L Q T
83/05			83/05	
83/06			83/06	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平7-276939

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 福田 健一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 木南 齊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

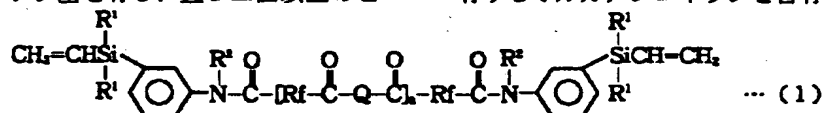
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 (A) 下記式(1)で示される含フッ素アミド化合物、(B) 一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基を有し、且つ二個以上のヒ*



【但し、式中 R¹ は一価炭化水素基、R² は水素原子など、Q は -NR²-R³-NR²- (但し、式中 R³ は二価炭化水素基) R^f は二価のパーフルオロアルキレン基な

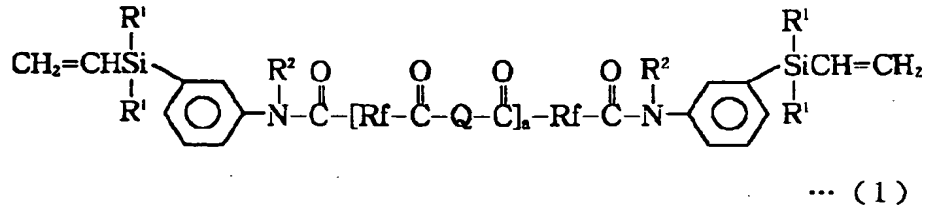
* ドロシリル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、(C) 触媒量の白金族化合物、(D) 一分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基とをそれぞれ一個以上有するオルガノシロキサンを含有する組成物。

ど、a は 0 以上の整数]

【効果】 耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性等に優れた硬化物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示される含フッ素

*フッ素アミド化合物、
【化1】【但し、式中R¹は置換又は非置換の一価炭化水素基、

※基

R²は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 10 【化2】

Qは下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される※



【但し、式中R³は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。R²は上記と同様★

★の基を示す。)

【化3】



【但し、式中R⁴及びR⁵はそれぞれ置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)、Rfは二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、aは0以上の整数である。】

(B) 一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基を有し、かつ二個以上のヒドロシリル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、(C) 触媒量の白金族化合物、(D) 一分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び／又はトリアルコキシシリル基とをそれぞれ一個以上有するオルガノシロキサンを含有する組成物であって、上記(B)成分の量は該組成物中の脂肪族不飽和基1モルに対し、ヒドロシリル(SiH)基が0.5~5モルとなる量であることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (D) 成分のオルガノシロキサンが、一分子中に更に炭素原子を介してケイ素原子に結合したフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基を一個以上有するものである請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、付加反応硬化型の硬化性組成物に関し、特に各種基材に対し良好な接着性を有する含フッ素エラストマーを与える硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来よ 50

り、含フッ素有機化合物のポリマーと架橋剤を主成分とする硬化性含フッ素エラストマー組成物は、各種分野で使用されている。

【0003】しかし、従来、上市されている含フッ素エラストマー組成物より得られる硬化物は、ゴム材料としての耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性を備えているが、硬化する際に接触している被着体との接着性に欠けるという性質を有している。このため、被着体との接着が求められる場合、問題があった。

【0004】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、種々の基材に対し良好な接着性を有する含フッ素エラストマーを与える硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示される含フッ素アミド化合物に下記の含フッ素オルガノシロキサンを架橋剤、鎖長延長剤として配合すると共に、白金族化合物を触媒として添加し、更に一分子中にケイ素原子に直結する水素原子(即ちSiH基)と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び／又はトリアルコキシシリル基をそれぞれ一個含有し、好ましくはそれに加えてフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基を有するオルガノポリシロキサンを添加することにより、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性に優れ、しかも各種基材に対する接着性に優れた含フッ素エラストマーを与える硬化性組成物が得られることを知見した。

3.

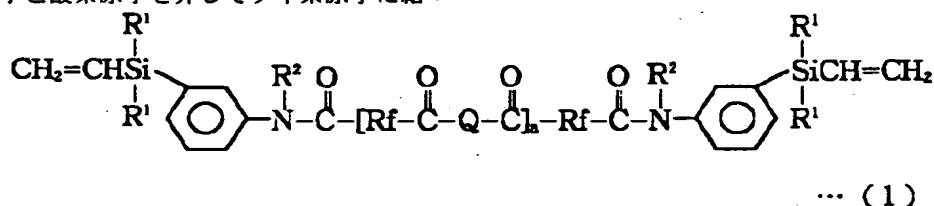
【0006】即ち、本発明は、(A) 下記一般式(1)で示される含フッ素アミド化合物、(B) 一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基を有し、かつ二個以上のヒドロシリル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、(C) 触媒量の白金族化合物、(D) 一分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結*

4

*合したエポキシ基及び／又はトリアルコキシシリル基とをそれぞれ一個以上有するオルガノシロキサンを含有する組成物であって、上記(B)成分の量は該組成物中の脂肪族不飽和基1モルに対し、ヒドロシリル(SiH)基が0.5～5モルとなる量であることを特徴とする硬化性組成物を提供する。

【0007】

【化4】



[但し、式中R¹は置換又は非置換の一価炭化水素基、R²は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、Qは下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される基



(但し、式中R³は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。R²は上記と同様の基を示す。)



(但し、式中R⁴及びR⁵はそれぞれ置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)

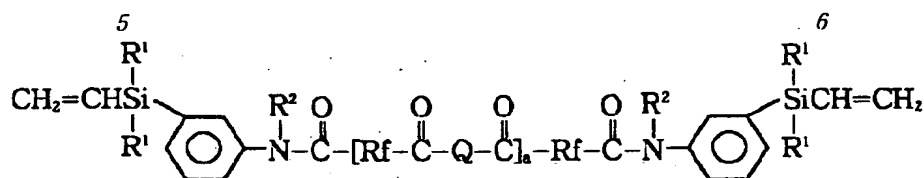
Rfは二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、aは0以上の整数である。]

【0008】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の硬化性組成物は、主剤のベースポリマーとして上記式(1)の含フッ素アミド化合物、その架橋剤乃至は鎖長延長剤としての含フッ素オルガノ水素シロキサン、触媒としての白金族化合物、及び接着付与剤としてのオルガノシロキサンを含有するものである。

【0009】本発明の第一必須成分[(A)成分]は含フッ素アミド化合物であり、この(A)成分の含フッ素アミド化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0010】

【化5】



... (1)

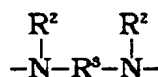
【0011】ここで、上記式(1)中の R^1 としては、炭素数1~10、特に1~8の、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く、置換又は非置換の一価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラキル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、クロロ

*【0012】次に、 R^2 としては、水素原子又は前記 R^1 として例示したものと同様の炭素数1~10、特に1~8の、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く、置換又は非置換の一価炭化水素基であり、一価炭化水素基としては、 R^1 と同様の基を挙げることができ、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。

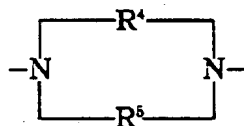
【0013】また、上記式(1)においてQは下記一般式(2)又は一般式(3)で示される基である。

【0014】

【化6】



... (2)



... (3)

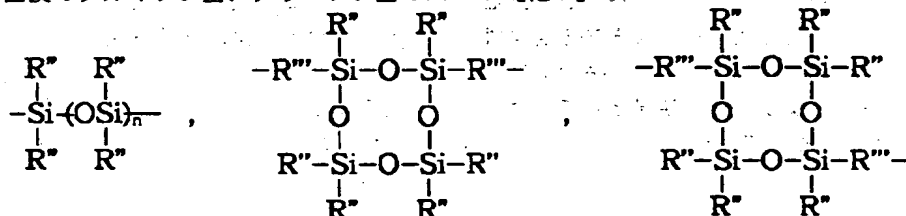
【0015】上記式(2)中の R^2 は前記と同様であり、 R^3 としては、置換又は非置換の二価炭化水素基であれば特に限定されないが、炭素数1~20、特に2~10の二価炭化水素基が好適であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の※

※組み合わせなどが例示される。

【0016】また、 R^3 は結合の途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子の1種又は2種以上を含んでも良い。この場合、酸素原子は ---O--- 、窒素原子は $\text{---NR}^4\text{---}$ (R^4 は水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリーレン基である)として介在することができ、またケイ素原子は、例えば下記の基のように直鎖状又は環状のオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在することができる。

【0017】

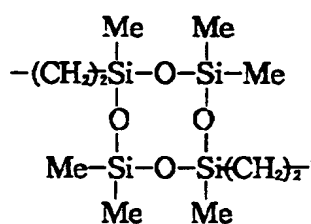
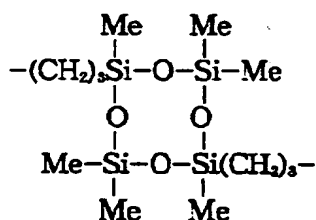
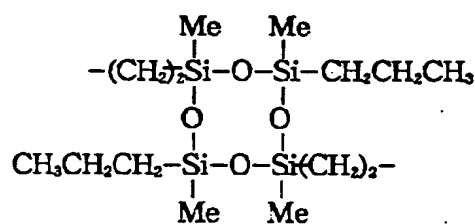
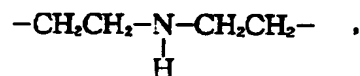
【化7】



(但し、 R'' は前記 R^1 、 R^2 として例示したものと同様の炭素数1~8のアルキル基又はアリーレン基、 R''' は

前記R³として例示したものと同様の炭素数1~6のアルキレン基又はアリーレン基であり、n=0~10、特に0~5の整数である。）

このような基としては、下記の基を例示することができ*



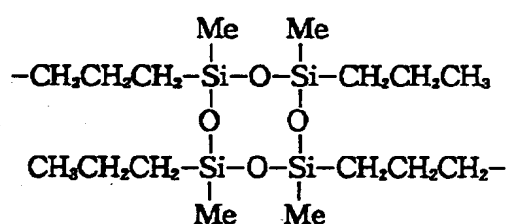
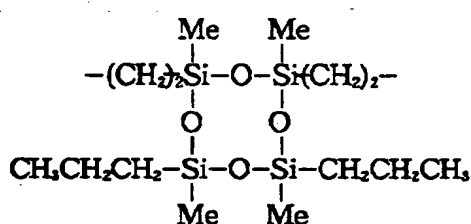
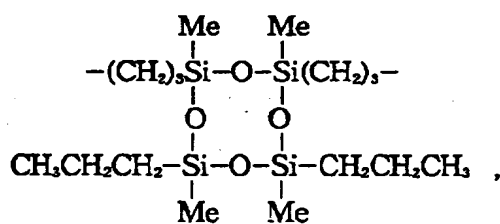
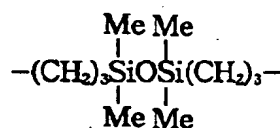
(Meはメチル基を示す。)

【0019】更に、上記式(3)中のR⁴及びR⁵としては、炭素数1~10、特に2~6の置換又は非置換の二価炭化水素基が好適であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシルン基等のシクロアルキレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基などが例

*る。

【0018】

【化8】

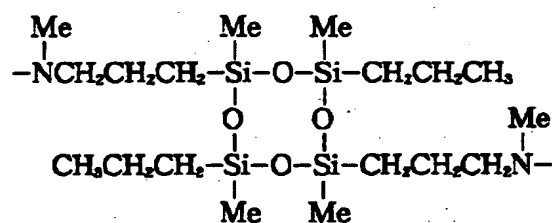
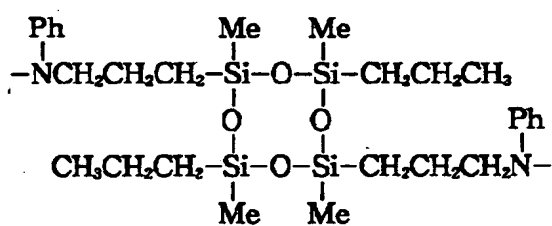
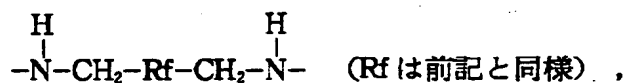
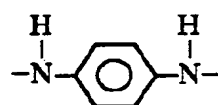
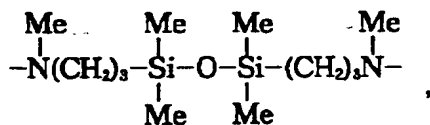
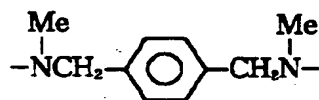
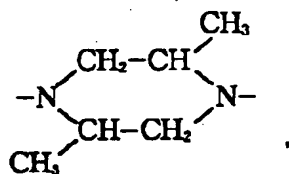
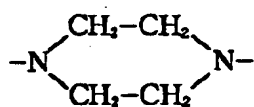
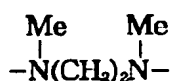


示される。

【0020】上記式(2)又は式(3)により示される式(1)中のQとして具体的には下記の基が例示される。なお、以下の化学式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

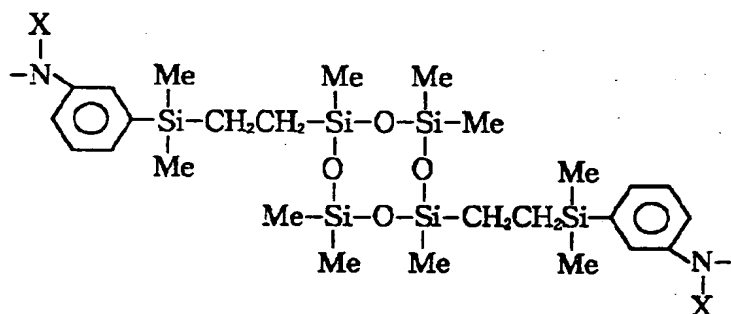
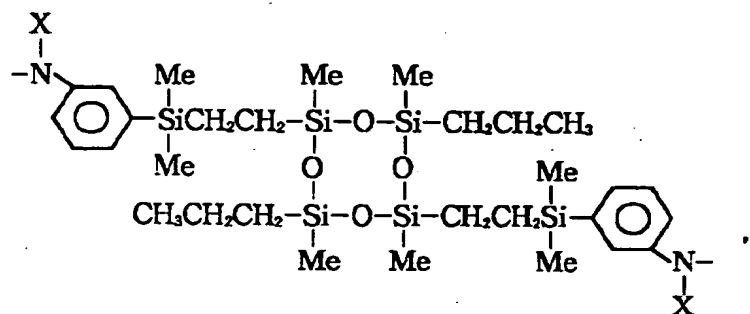
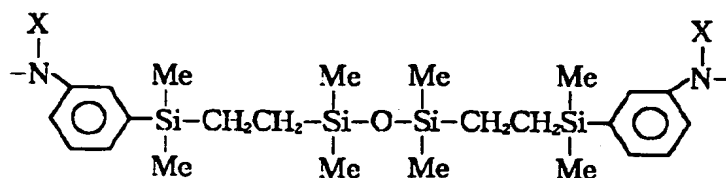
【0021】

【化9】



11

12



(Xは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0023】また、式(1)においてR_fは二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフルオロポリエーテル基であり、特に二価パーフルオロアルキレン基としては

—C_mF_{2m}—

(但し、m=1~10、好ましくは2~6である。)で

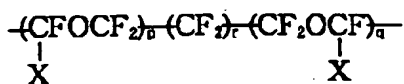
示されるものが好ましく、二価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

【0024】

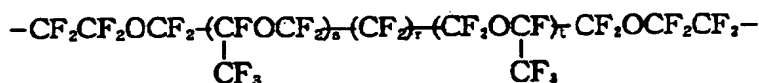
【化11】

13

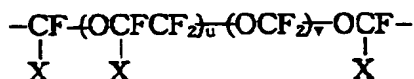
14



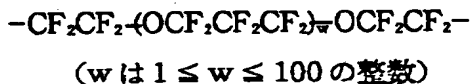
(XはF又はCF₃基、p,q,rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r,s,tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)



(XはF又はCF₃基、u,vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 20、1 ≤ v ≤ 20の整数)

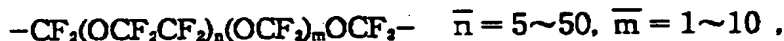
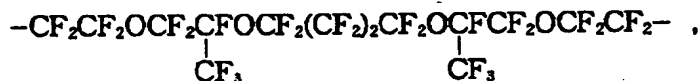
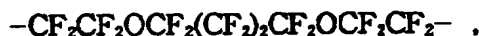
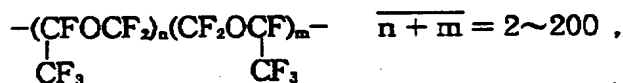


Rfとして具体的には、下記のものが例示される。

* 【化12】

【0025】

*



【0026】なお、上記式(1)においてaは0以上の整数であり、従って、式(1)の含フッ素アミド化合物は一分子中に二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフルオロポリエーテル基を一個以上含むものであるが、aは好ましくは0~10、特に1~6の整数である。

【0027】本発明においては、上記(A)成分の含フ

ッ素アミド化合物として、粘度(25℃、以下同様)が数十c sの低粘度ポリマーから固形の生ゴム状のポリマーまで使用することができるが、取り扱いやすさの点からは、例えば熱加硫ゴム用としては生ゴム状のポリマーが、また、液状ゴム用には粘度が100~100000 c s程度のポリマーが好適に使用される。低粘度すぎると得られる硬化物がエラストマーとしての伸びが小さく

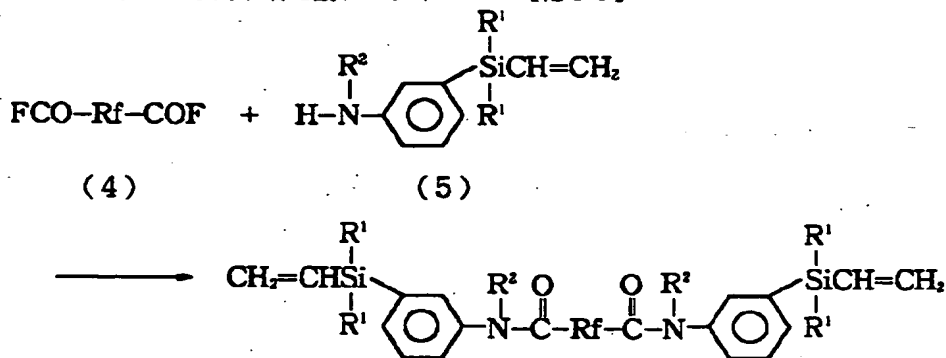
なり、バランスのとれた物性が得られない場合が生じる。

【0028】上記式(1)の含フッ素アミド化合物は、下記の方法により得ることができる。即ち、上記式(1)においてaが0である含フッ素アミド化合物は、例えば下記一般式(4)で示される両末端に酸フロライ*

*ド基を有する化合物と下記一般式(5)で示される一級あるいは二級アミン化合物とをトリメチルアミン等の受酸剤の存在下で反応させることにより合成することができる。

【0029】

【化13】



(R¹, R², R_fは上記と同様の意味を示す。)

【0030】更に、上記式(1)においてaが1以上の整数となる含フッ素アミド化合物は、例えば上記式※20



(Qは上記と同様の意味を示す。)で示されるジアミン化合物とを受酸剤の存在下で反応させ、更に上記式(5)で示される一級あるいは二級アミン化合物を反応させることにより合成することができる。

【0031】この場合、式(4)の両末端に酸フロライド基を有する化合物と式(5)の一級あるいは二級アミン化合物との仕込量の比率は、特に限定されるものではないが、モル換算で式(4)の化合物の仕込量(a)と式(5)の化合物の仕込量(b)との比率(a)/(b)を0.1~1.2mol/mol、特に0.2~0.5mol/molとすると好適である。

【0032】また、上記式(4)の化合物の仕込量(a)と式(6)の化合物の仕込量(c)とは、モル換算で(a)を(c)より少なくしない限り、特に限定されるものではない。式(1)中の繰り返し単位aは、(a)/(c)を調整することにより目的に応じた適宜な値にすることができ、(a)/(c)を大きくすれば比較的分子量の小さなポリマーを合成することができ、★

※(4)に示される両末端に酸フロライド基を有する化合物と下記一般式(6)

... (6)

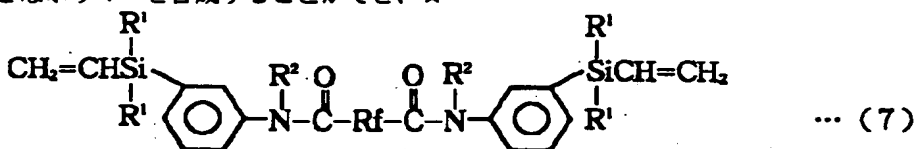
★(a)/(c)の値を1に近づければ分子量の大きなポリマーを合成することができる。

【0033】上記反応の条件は、特に制限されないが、20~100℃で1~8時間、好ましくは20~50℃で2~4時間反応させることが好ましい。

【0034】なお、式(1)の含フッ素アミド化合物において、Qがケイ素原子を介在するものである含フッ素アミド化合物は、例えばビニル基、アリル基等の脂肪族不飽和基を有する一級あるいは二級アミン化合物として例えば式(5)のアミン化合物を使用して上記反応により例えば下記一般式(7)で示される両末端にビニル基を有する化合物を合成し、これと例えば下記一般式(8)で示される、分子中にヒドロシリル基を二個有するオルガノシロキサン化合物とを付加反応触媒の存在下で反応させることにより合成することができる。

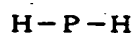
【0035】

【化14】



(但し、式中R¹, R², R_fは前記と同様の意味を示す。)

☆【0036】



... (8)

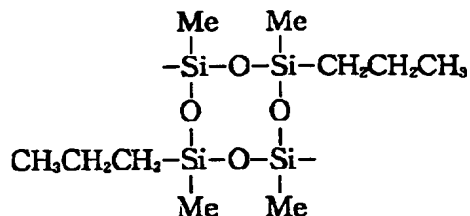
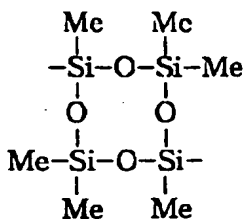
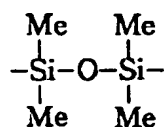
但し、式中Pはシロキサン結合を有する二価の有機基であり、具体的には下記の基が例示される。

【化15】

【0037】

17

18

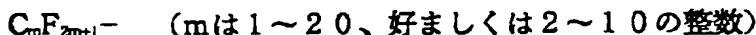


【0038】この反応で上記式(7)で示される両末端にビニル基を有する化合物と式(8)の化合物との仕込量との比率は、モル換算で式(7)の化合物の仕込量(d)を式(8)の化合物の仕込量(e)より多くしなくてはならないが、その比率(d)/(e)は最大で2

【0039】なお、(d)/(e)を大きくすれば比較的分子量の小さなポリマーを合成することができ、(d)/(e)の値を1に近づければ分子量の大きなポリマーを合成することができる。

【0040】この場合、上記触媒としては周期表第V I I族元素又はその化合物、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3220972号参*

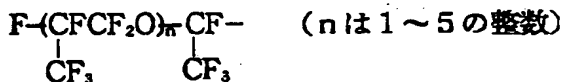
一価のパーフルオロアルキル基:



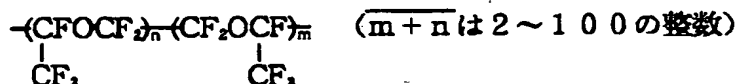
二価のパーフルオロアルキレン基:



一価のパーフルオロオキシアルキル基:



二価のパーフルオロオキシアルキレン基:



【0044】この含フッ素オルガノ水素シロキサンとしては、環状でも鎖状でもよく、更に三次元網状でもよく、特にケイ素原子に結合した一価の置換基として下記一般式で示されるパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキルエーテル基あるいはパーフルオロアルキレン

*照)、塩化白金酸とオレフィンとの錯体(米国特許第3159601号、同第3159662号、同第3775452号参照)、白金黒又はパラジウム等をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの、ロジウム-オレフィン錯体、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(ウィルキンソン触媒)等を使用し得、その添加量は触媒量とすることができる。上記の錯体はアルコール系、ケトン系、エーテル系、炭化水素系の溶剤に溶解して使用することが好ましい。

【0041】また、上記反応の条件は、50~150℃、好ましくは80~120℃で2~4時間反応させることが好ましい。

【0042】次に、本発明の第二必須成分〔(B)成分〕は含フッ素オルガノ水素シロキサンであり、上記含フッ素アミド化合物の架橋剤、鎖長延長剤として働くものである。この(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンは、一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基を有し、かつ二個以上、好ましくは三個以上のヒドロシリル基、即ちSiH基を有するものであれば良い。このパーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基、パーフルオロアルキレン基としては、特に下記一般式で示されるものを挙げるができる。

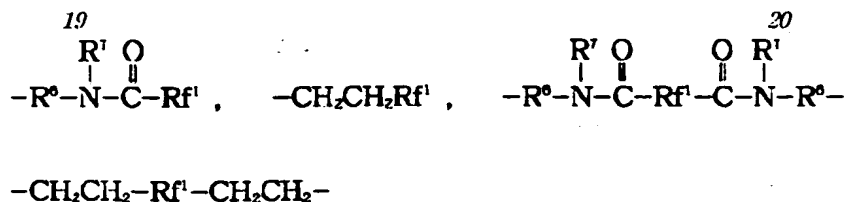
【0043】

【化16】

基を含有する一価の有機基を分子中に少なくとも一個有するものを挙げるができる。

【0045】

【化17】



【0046】ここで、 R^6 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基などの好ましくは炭素数1~10、特に2~6の二価炭化水素基、 R^7 は水素原子あるいは前記した R^2 と同様の好ましくは炭素数1~8、特に1~6の一価炭化水素基、 Rf^1 は前記一般式で挙げた一価のパーフルオロアルキル基、一価のパーフルオロオキシアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基である。

【0047】また、この(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける一価又は二価の含フッ素置換基、即ちパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基あるいはパーフルオロアルキレン基を含有する一価の有機基以外

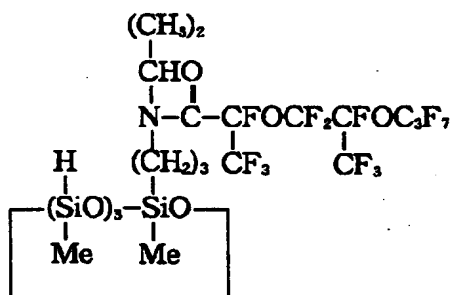
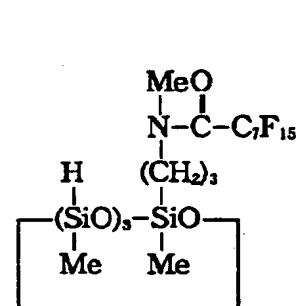
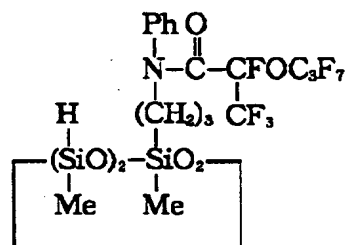
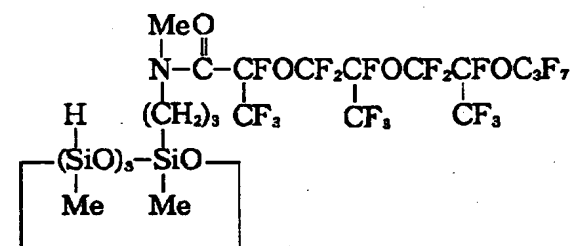
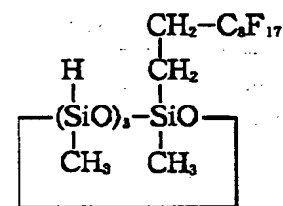
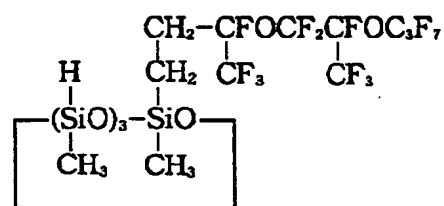
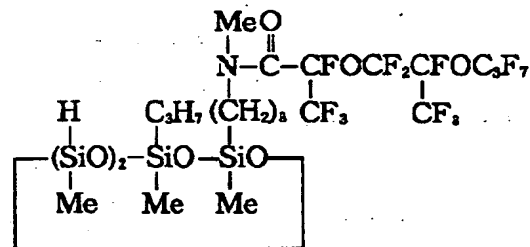
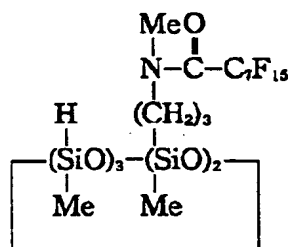
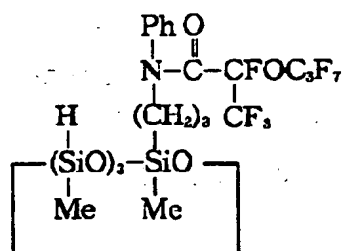
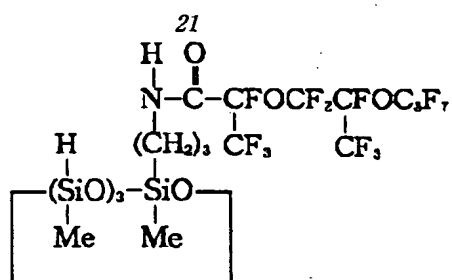
のケイ素原子に結合した一価の置換基としては、前記した R^2 と同様の好ましくは脂肪族不飽和結合を含まない炭素数1~10、特に1~8の一価炭化水素基が挙げられる。

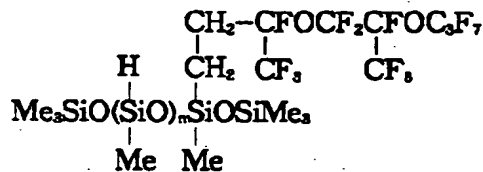
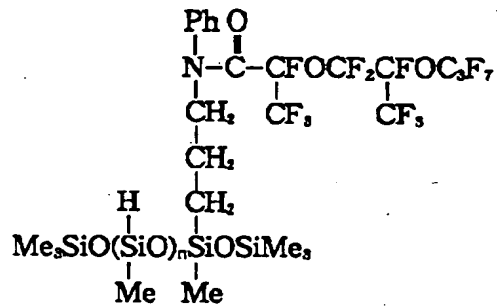
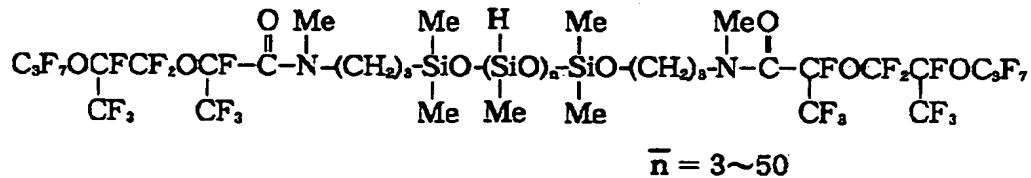
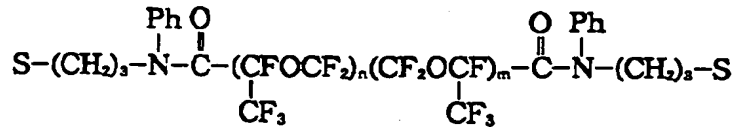
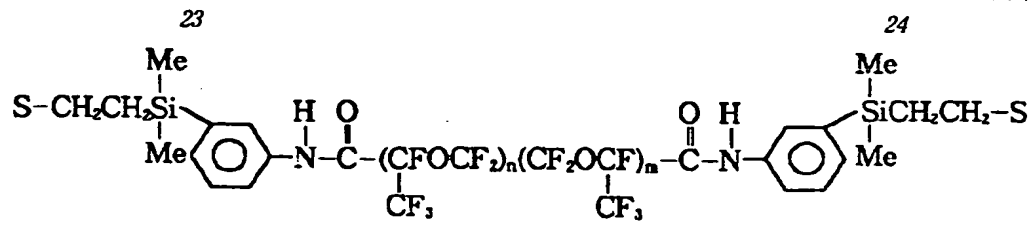
【0048】この含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける分子中のケイ素原子数はこれに限られるものではないが、通常2~60、好ましくは4~30程度のものが挙げられる。

【0049】このような含フッ素オルガノ水素シロキサンとしては、例えば下記の化合物が挙げられ、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。なお、これらの化合物は、単独で使用しても良く、併用しても良い。

【0050】

【化18】





【0052】なお、本発明の硬化性組成物は、第二必須成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンとして第一必須成分の含フッ素アミド化合物と相溶するものを使用することにより、均一な硬化物を得ることができる。

【0053】上記(B)成分の配合量は組成物全系に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基1モルに対し(B)成分中のヒドロシリル

基、即ちSiH基を、好ましくは0.5~5モル、より好ましくは1~2モル供給する量である。0.5モル未満では架橋度合いが不十分になり、5モル以上では鎖長延長が優先し硬化が不十分となったり、発泡したり、耐熱性、圧縮永久歪特性等を悪化させる場合がある。なお、この(B)成分の(A)成分に対する配合量は、通常、(A)成分100重量部に対して0.1~50重量

部の範囲とすることができる。

【0054】更に、本発明の第三必須成分〔(C)成分〕である白金族化合物は、上記含フッ素アミド化合物と上記含フッ素オルガノ水素シロキサンとの付加反応（ヒドロシリル化）用触媒であり、硬化促進剤として作用する。この白金族化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

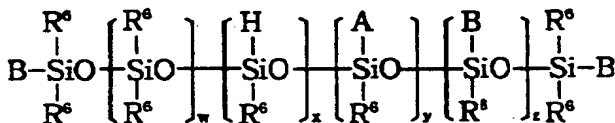
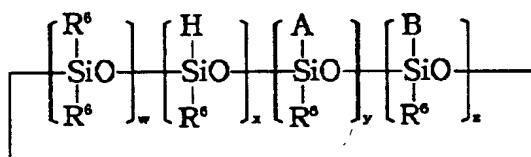
【0055】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／シリカ又はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えば $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, $RhCl(C_2H_5)_2$, $Ru_3(CO)_{12}$, $IrCl(CO)(PPh_3)_2$, $Pd(PPh_3)_4$ 等を例示することができる。

【0056】これらの触媒の使用にあたっては、それが固体触媒であるときには固体状で使用することも可能であるが、より均一な硬化物を得るために塩化白金酸や錯体を適切な溶剤に溶解したものを第一成分の含フッ素アミド化合物に相溶させて使用することが好ましい。

10

20

*



【0061】ここで、 R^6 は置換又は非置換の一価炭化水素基であり、上述した R^1 と同様の基である。Aは炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び／又はトリアルコキシシリル基を示し、Bは炭素原子を介してケイ素原子に結合したパーフルオロエーテル基又はパーフルオロアルキル基を示す。Aとしては具体的に、下記の基を挙げることができる。

【0062】

【化21】

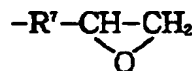
*【0057】これらの触媒の使用量は、特に制限するものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、硬化性組成物全量に対して1～1000ppm（白金族換算）、より好ましくは10～500ppm（同上）程度の範囲とするのが良い。

【0058】更に、本発明の第四必須成分〔(D)成分〕であるオルガノシロキサンは、これを配合することによって本発明の組成物に自己接着性を十分に発現させるためのものである。このオルガノシロキサンは、一分子中にケイ素原子に直結した水素原子（即ちSiH基）を少なくとも一個、ケイ素原子に直結した炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び／又はトリアルコキシシリル基を少なくとも一個有するオルガノシロキサン、好ましくは更に加えてケイ素原子に直結した炭素原子を介してケイ素原子に結合したフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基を一個以上有するオルガノシロキサンであればよい。

【0059】このオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、環状、鎖状、分岐状などのいずれでもよく、またこれらの混合形態でもよい。このオルガノシロキサンは下記平均組成式で表すことができる。

【0060】

【化20】



（ R' は酸素原子が介在してもよい炭素数1～10、特に1～5の二価炭化水素基（アルキレン基、シクロアルキレン基等）を示す。）

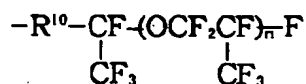
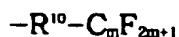
$-R^8-Si-(OR^9)_3$;

（ R^8 は炭素数1～10、特に1～4の二価炭化水素基（アルキレン基等）を示し、 R^9 は炭素数1～8、特に1～4の一価炭化水素基（アルキル基等）を示す。）

50

Bとしては下記の基を挙げることができる。

【0063】



* 【化22】

*

(R^{10} は R^6 と同様な基又は前述した $-R^6-\overset{\overset{R^7}{|}}{N}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$ (R^6 , R^7 は上記と同様)

のような基を示し、 m , n は上記と同様の基を示す。)

w , x , z は0以上の整数、 y は1以上の整数を示し、 $w+x+y+z$ は通常2~60、好ましくは4~30程度が挙げられる。なお、環状シロキサン構造においては、合成の容易さの観点からシロキサン環を形成するケイ素原子の数は3~50個程度が望ましい。

【0064】これらのオルガノシロキサンは、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)を三個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンにビニル基、アリル基等の脂肪族不飽和基とエポキシ基及び／又はトリアルコキシシリル基とを含有する化合物、更に必要により脂肪族不飽和基とフルオロアルキル基又はパーフルオロエーテル基とを含有する化合物を常法に従っ

て部分付加反応させることにより得ることができる。なお、上記脂肪族不飽和基の数はSiH基の数より少ない必要がある。

【0065】本発明においては、反応終了後、目的物質を単離してもよいが、未反応物及び付加反応触媒を除去しただけの混合物を使用することもできる。

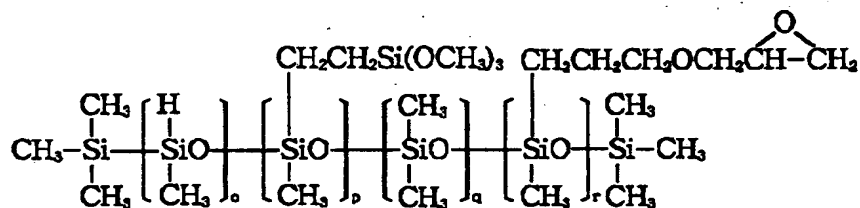
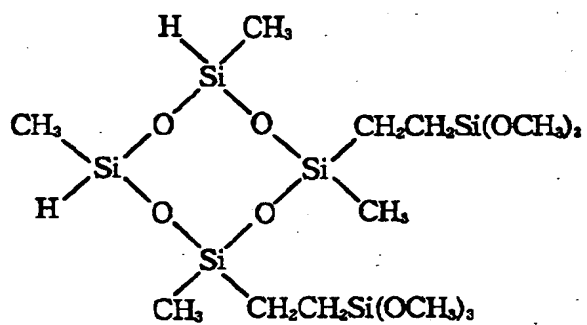
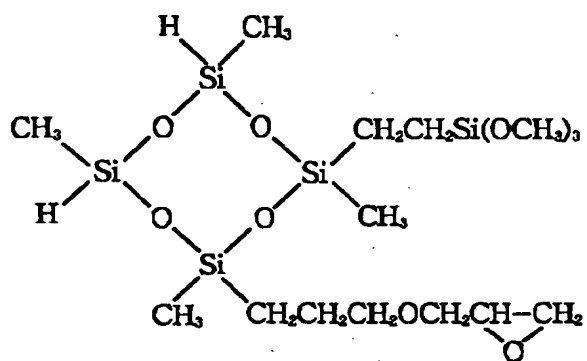
20 【0066】第四成分として用いられるオルガノシロキサンとしては、具体的には下記の構造式で示されるものが例示される。

【0067】

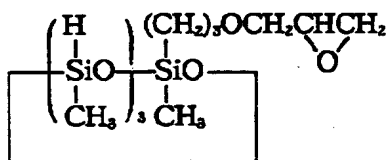
【化23】

29

30



(o, q, r は正の整数、p は 0 以上の整数)

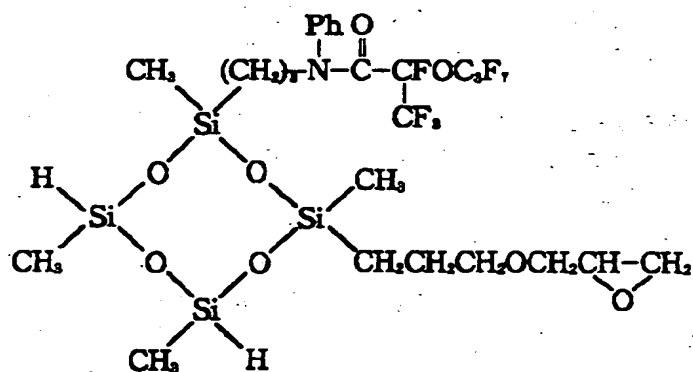
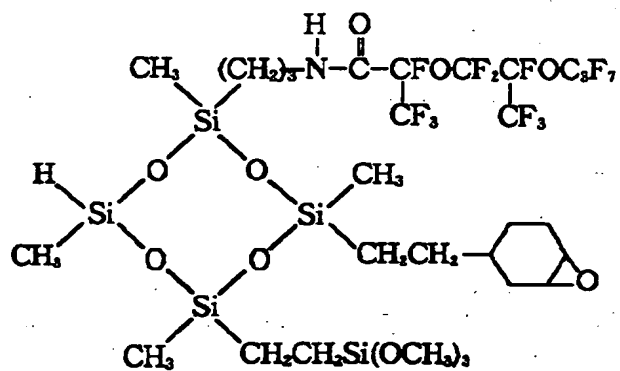
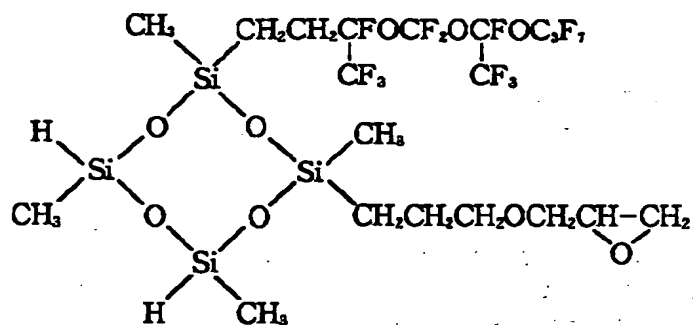
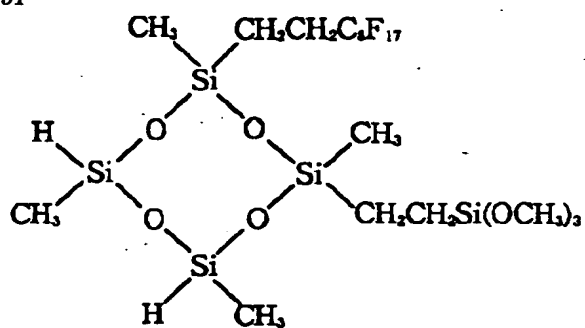


【0068】

【化24】

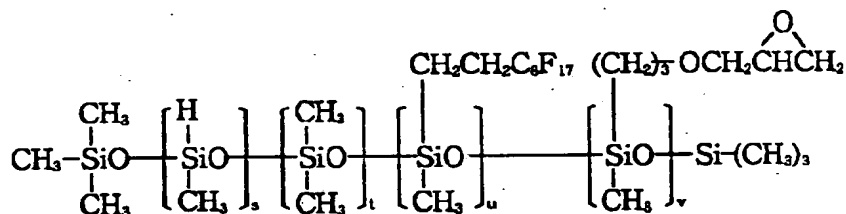
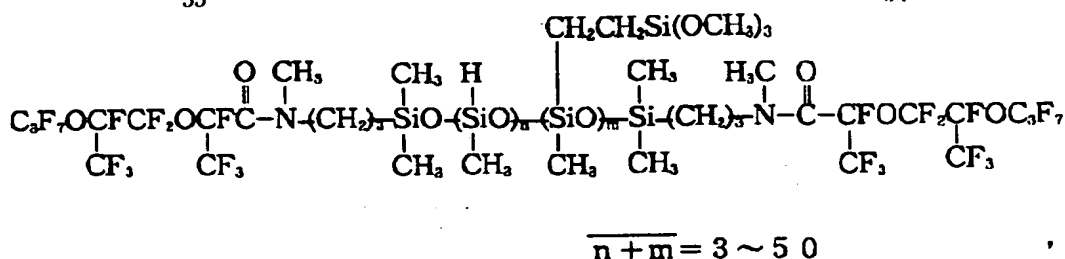
31

32



[0069]

[化25]



(s, u, v は正の整数、 t は 0 以上の整数)

【0070】第四成分の使用量は、第一成分100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部の範囲である。0.1重量部未満の場合には十分な接着力が得られず、20重量部を超えると得られる硬化物の物理的特性が低下し、また硬化性を阻害することが多いので好ましくない。

【0071】なお、第二成分の配合量は、(A)成分に加えてこの(D)成分の配合量をも考慮して決定され、上述したように、全組成物のビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基1モルに対してSiH基を0.5～5モル存在させる量である。

【0072】なお、本発明の硬化性組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。具体的には、硬化性組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位（式中、Rは水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基である。）を含むポリシロキサン（特公昭48-10947号公報参照）及びアセチレン化合物（米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照）、さらに重金属のイオン性化合物（米国特許第3532649号参照）等を例示することができる。

【0073】更に、本発明の硬化性組成物には、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性あるいは機械的強度を向上させたり、ガス透過率を下げる目的で充填剤を添加しても良く、例えばヒュームドシリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン、酸化鉄、酸化チタン及び酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩を挙げることができ、更に必要に応じて適当な顔料、染料あるいは酸化防止剤を添加することも可能である。

【0074】本発明の硬化性組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせるにより製造する

ことができる。製造された硬化性組成物は、第一必須成分の含フッ素アミド化合物の官能基、第三必須成分の触媒の種類により室温硬化も可能であるが、100～200℃にて数分から数時間程度の時間で硬化させることが好ましい。

【0075】なお、本発明の硬化性組成物を使用するに当たり、その用途、目的に応じて該組成物を適当なフッ素系溶剤、例えばメタキシレンヘキサフロライド、フロリナート等に所望の濃度に溶解して使用しても良い。

【0076】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性等に優れた硬化物を与える上、比較的低温かつ短時間の加熱によって金属やプラスチックなどの基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与えることができ、このため各種電気・電子部品の接着、建築用シーリング材、自動車用ゴム材料に有用である。

【0077】

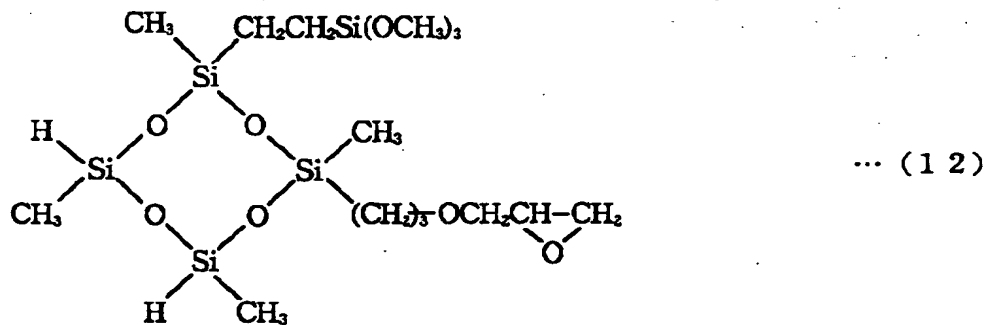
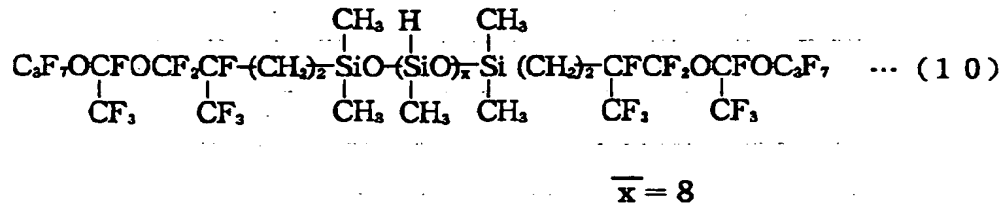
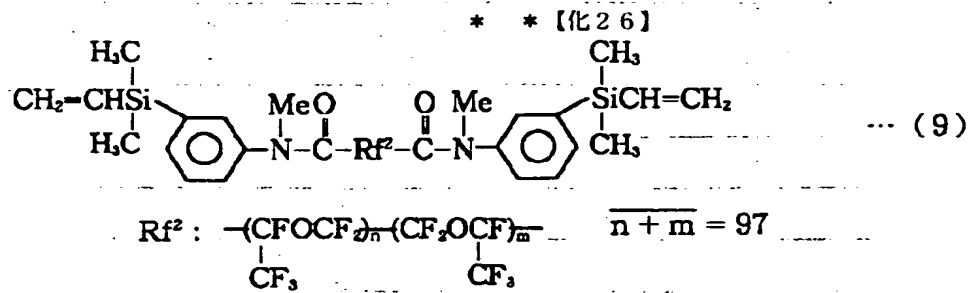
【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例中の部はすべて重量部を示す。

【0078】〔実施例1〕下記式（9）で示されるポリマー（粘度4400cs、平均分子量16500、ビニル基量0.013モル/100g）100部にトリメチルシロキシ基で処理された比表面積300m²/gの煙霧質シリカ10部を加え、混合、熱処理した後、三本ロールミル上にて混合し、更に、下記式（10）で示される含フッ素水素シロキササン2.7部、塩化白金酸を下記式（11）で示される化合物で変性した触媒のトルエン溶液（白金濃度1.0重量%）0.2部、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.5部、下記式（12）で示される接着付与剤1.0部を加え、混合した。

【0079】

35

36



【0080】次に、各種被着体の25mm×25mmのテストパネルをそれぞれの端部が10mmずつ重複するように厚さ約2mmの上記で得た混合物の層をはさんで重ね合わせ、170℃で1時間加熱することにより該混合物を硬化させた。次いで、これらの試料について剪断

接着試験を行い、接着強度及び凝集破壊率を調べたところ、表1に示すような結果が得られた。

【0081】

【表1】

被 着 体 (種 類)	剪 断 接 着 力 (kg/cm ²)	凝 集 破 壊 率 (%)
ガ ラ ス	7.4	100
ア ル ミ ニ ウ ム	8.9	100
ニ ッ ケ ル	7.2	60
ク ロ ム	9.0	90
ス テ ン レ ス 鋼	8.4	100
ポ リ カ ー ボ ネ ート	7.5	100
ポ リ エ ス テ ル	4.8	100
エ ポ キ シ 樹 脂	6.2	100
銅	8.4	70
鉄	8.5	100

【0082】また、上記の硬化物について物理的性質を調べたところ、硬さ(JIS-A)は41、引張強さ(kg/cm²)は20、伸び率(%)は200であった。

【0083】なお、比較のため、一般式(12)の化合物を添加しない以外は上記実施例1と同様の組成からなる混合物を使用して接着試験を行ったところ、いずれの基体も凝集破壊率は0であった。

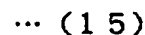
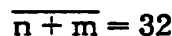
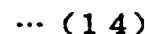
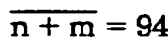
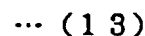
【0084】【実施例2】実施例1のポリマーの代わり

に下記式(13)で示されるポリマー(粘度12200cs、平均分子量16000、ビニル基量0.013モル/100g)を使用し、含フッ素環状水素シロキサンとして下記式(14)の化合物16.3部、上記式(12)の接着付与剤の代わりに下記式(15)の化合物1.0部を添加した以外は実施例1と同様に組成物を調製し、剪断接着試験を行った。結果を表2に示す。

【0085】

【化27】

40



【表 2】

被 着 体 (種 類)	剪 断 接 着 力 (kg/cm ²)	凝 集 破 壊 率 (%)
ガ ラ ス	10.6	100
ア ル ミ ニ ウ ム	12.7	100
ニ ッ ケ ル	12.7	100
ク ロ ム	12.7	90
ス テ ン レ ス 鋼	12.8	100
ポ リ カ ー ボ ネ ート	5.8	80
ポ リ エ ス テ ル	6.6	100
エ ポ キ シ 樹 脂	15.2	100
銅	12.8	100
鉄	13.2	100

【0087】また、上記の硬化物について物理的性質を調べたところ、硬さ(JIS-A)は43、引張強さ(kg/cm²)は28、伸び率(%)は400であった。

【0088】なお、比較のため、一般式(15)の化合物を添加しない以外は上記実施例1と同様の組成からなる混合物を使用して接着試験を行ったところ、いずれの基体も凝集破壊率は0であった。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 伸一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 榊見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 荒井 正俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内